

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-124168

(43)Date of publication of application : 24.04.1992

(51)Int.Cl.

C07C255/23
C07C253/34

(21)Application number : 02-244507

(71)Applicant : TAOKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1990

(72)Inventor : KATSUMURA YASUO
YAMAMOTO KAZUHITO
KAJIGAKI EIZOU

(54) PRODUCTION OF ALPHA-CYANOACRYLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound having high purity and excellent adhesive property and storage stability while suppressing the gelling of the compound without using an acidic gas by distilling the compound in the presence of a BF₃ complex salt.

CONSTITUTION: A cyanoacetic acid ester is condensed to formaldehyde in an organic solvent in the presence of a catalyst and the obtained polymer is depolymerized at high temperature under reduced pressure to obtain a crude α -cyanoacrylate. A high-purity α -cyanoacrylate can be produced by adding 0.0001-1 pt.wt., preferably 0.0005-1 pt.wt. of a BF₃ complex to 100 pts.wt. of the cyanoacrylate and distilling under a vacuum of 1-10mmHg at 30-130° C, preferably 35-100° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-124168

⑬ Int. Cl.⁵
C 07 C 255/23
253/34

識別記号 庁内整理番号
6516-4H

⑭ 公開 平成4年(1992)4月24日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 α -シアノアクリレート類の製造方法

⑯ 特 願 平2-244507

⑰ 出 願 平2(1990)9月13日

⑱ 発 明 者 勝 村 安 雄 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡化学工業株式会社内
⑲ 発 明 者 山 本 一 仁 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡化学工業株式会社内
⑳ 発 明 者 梶 垣 英 三 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡化学工業株式会社内
㉑ 出 願 人 田岡化学工業株式会社 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号

明 細 書

1. 発明の名称

α -シアノアクリレート類の製造方法
特許請求の範囲

2. 特許の請求範囲

- (1) α -シアノアクリレート類を蒸留精製するに際し、BF₃ 錯塩の存在下に蒸留精製することを特徴とする α -シアノアクリレート類の製造方法。
(2) BF₃ 錯塩の添加量が、 α -シアノアクリレート類 100部に対して0.0001～1重量部の範囲である請求項(1)に記載の方法。
(3) 蒸留温度を、30℃～130℃で行う請求項(1)又は(2)のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、接着剤として有用な α -シアノアクリレート類の製造方法の改良に関する。

<従来の技術>

α -シアノアクリレート類は、一般的にシアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドを例えば有機溶媒中で縮合し、得られた重合体を高温減圧下に解

重合を行なって製造されるが、この方法で得られる粗 α -シアノアクリレート類は、一般に純度も低く、接着性能、安定性等において劣るため、該粗モノマーを蒸留精製し、高純度の α -シアノアクリレート類として得ている。

ここで、蒸留精製する方法としては、五酸化リン、リン酸、パラトルエンスルホン酸などの酸性物質及びハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロールなどの重合禁止剤を添加し、SO₂等の酸性ガス気流下で減圧で加熱蒸留する方法が知られている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、これら従来の蒸留精製法では蒸留中のゲル化を防ぐ目的で、特にSO₂等の酸性ガス気流下で蒸留を行う必要があり、このため、得られた α -シアノアクリレート類には、多量の酸性ガスが含まれ、それを更に脱気等によって除去する必要があった。

又、これらの酸性ガスはすべて廃ガスとして放出されるため除害設備等の必要があり、工場的操



作上及び環境面においても問題があった。

従って、当業界ではかかる脱気工程等を必要とせず、かつ有害な酸性ガスを用いない蒸留精製方法の出現が要望されていた。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは、以上のような要請から、酸性ガスを用いない蒸留精製方法について鋭意研究、検討を行い、遂に本発明の方法を見出した。

すなわち、本発明の方法は、 α -シアノアクリレート類を蒸留精製するに際し、 BF_3 錯塩の存在下に蒸留精製することを特徴とする α -シアノアクリレート類の製造方法である。

本発明の特徴は、酸性ガスに替え、 BF_3 錯塩を添加することで安定した蒸留精製が行えることを見出した点にある。

本発明の方法に用いられる BF_3 錯塩としては、具体的には BF_3 とメチルエーテル、エチルエーテル、*n*-プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等との錯塩である BF_3 エーテル錯塩、 BF_3 とギ酸、

られる。

本発明の方法を実施するに当たっては、通常の方法で、例えば、シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドを例えば有機溶媒中、触媒の存在下に縮合し、得られた重合体を高温（約150℃以上）で減圧下に解重合を行なって粗 α -シアノアクリレート類を製造する。この粗 α -シアノアクリレート類に対して、本発明の蒸留精製方法を適用するのが一般的である。

すなわち、上記の方法で製造された粗 α -シアノアクリレート類に前記 BF_3 錯塩を所定量添加した後、一般的に行われる方法、例えば1～10mmHgの減圧下、温度30～130℃、好ましくは35～100℃で蒸留することによって行なわれる。

なお、更に着色の防止、セツタイムの向上等を目的として、蒸留等によって製造された α -シアノアクリレートモノマーに対して、更に本発明の蒸留精製法を適用することもでき、場合によっては更に好ましい結果を与える。

本発明の蒸留精製法において、前記 BF_3 錯塩

酢酸、プロピオン酸又は酪酸との錯塩である BF_3 、カルボン酸錯塩、 BF_3 とフェノール、クレゾール、カテコール又はハイドロキノン等の錯塩である BF_3 フェノール錯塩等を挙げることが出来る。

本発明にいう α -シアノアクリレート類としては、具体的にはメチル- α -シアノアクリレート、エチル- α -シアノアクリレート、プロピル- α -シアノアクリレート、アリル- α -シアノアクリレート、ブチル- α -シアノアクリレート、ヘプチル- α -シアノアクリレート、ヘキシル- α -シアノアクリレート、オクチル- α -シアノアクリレート、デシル- α -シアノアクリレート、ドデシル- α -シアノアクリレート、(2-クロロエチル)- α -シアノアクリレート、(2-メトキシエチル)- α -シアノアクリレート、(2-エトキシエチル)- α -シアノアクリレート、(2-プロトキシエチル)- α -シアノアクリレート、ベンジル- α -シアノアクリレート、フェニル- α -シアノアクリレート、トリフルオロイソプロピル- α -シアノアクリレート等が挙げ

の添加量は、前記 α -シアノアクリレート類100部に対して通常0.0001～1重量部の範囲であり、好ましくは0.0005～1重量部の範囲である。この範囲未満であると貯蔵安定性を低下させ、またこの範囲を越えると硬化速度を過度に遅くさせる傾向を示すため、瞬間接着剤としての機能を果たすことが出来なくなる。

本発明の蒸留精製方法において添加する BF_3 錯塩はそれ自身単独で目的とする効果を充分に発揮することが出来るが、更に必要によっては、従来から知られている五酸化リン、リン酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性物質及びハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤と併用・添加することも可能であり、場合により、更に好ましい結果を得ることができる。

本発明の方法に実施するに際しては、窒素ガス、ヘリウムガス等の不活性ガス気流下で蒸留を行なうことがより好ましい。この場合は、従来行われている蒸留後の脱気等、酸性ガス除去等の煩雑

な操作を行う必要がないので好都合である。

通常は、以上の様にして得られた流出液に、更に安定剤として、 SO_2 、 SO 、パラトルエンスルホン酸、プロパンサルトン、メタンスルホン酸、 BF_3 エーテル錯塩、 HBF_4 等のアニオン重合禁止剤を任意の量を添加することによって最終製品として仕上げる事が出来る。

<発明の効果>

本発明の方法によれば、 SO_2 等の酸性ガスを用いずに安定して蒸留精製を行なうことができ、しかも酸性ガスの除外設備の必要等が全く無く、更に蒸留後の酸性ガスを除去する手間も省け、蒸留の後必要により適当な安定剤を任意の量添加することによって最終製品とすることが出来る等、実用的価値の高い方法である。更に得られた α -シアノアクリレート類は、従来必然的に含まれてきた酸性ガスを全く含まないものとする事もでき、このため、硬化速度が酸性ガスを用いた場合に比べ一般的に短かく、かつ保存安定性に優れる等の作用効果を兼備するものである。

合成例1において、シアノ酢酸エチルエステル226部に代え、シアノ酢酸メチルエステル198部を用い、以下同様にして粗メチル- α -シアノアクリレート187部を得た。

合成例3

粗プロプル- α -シアノアクリレートの合成

合成例1において、シアノ酢酸エチルエステル226部に代え、シアノ酢酸プロプルエステル254部を用い、以下同様にして粗プロプル- α -シアノアクリレート237部を得た。

合成例4

粗ブチル- α -シアノアクリレートの合成

合成例1において、シアノ酢酸エチルエステル226部に代え、シアノ酢酸ブチルエステル282部を用い、以下同様にして粗ブチル- α -シアノアクリレート262部を得た。

合成例5

粗(2-エトキシエチル)- α -シアノアクリレートの合成

合成例1において、シアノ酢酸エチルエステル

<実施例>

以下、本発明の方法を実施例及び比較例によって更に詳しく説明する。

合成例1

粗エチル- α -シアノアクリレートの合成

攪拌機、温度計、水分離器、滴下ロートを備えた三ツ口フラスコにパラホルムアルデヒド80部、トルエン200部、ピペリジン0.2部を仕込み、80~90℃の温度に保ち、攪拌しながらシアノ酢酸エチルエステル226部を60分かけて滴下した。滴下終了後生成水を共沸分離しながら還流させ、理論量の水が留出するまで約6時間反応させ、ポリマーのトルエン溶液を得た。この溶液を常圧脱溶媒後、リン酸トリクレジル30部、五酸化リン6部、ハイドロキノン3部を加えて、充分混合した。減圧脱溶媒した後、続いて3mmHgの減圧下で170~200℃に加熱して解重合を行い、エチル- α -シアノアクリレートの粗製品212部を得た。

合成例2

粗メチル- α -シアノアクリレートの合成

226部に代え、シアノ酢酸エトキシエチルエステル314部を用い、以下同様にして粗(2-エトキシエチル)- α -シアノアクリレート290部を得た。
実施例1~13

前記合成例1~5に記載の方法によって得られた粗シアノアクリレート類(100部)に対して、重合禁止剤としてハイドロキノン(0.5部)及び五酸化リン(0.1部)をそれぞれ添加し、本発明にいう BF_3 錯塩として表-1に示す各種 BF_3 錯塩を夫々表-1に示す量を添加し、1~3mmHgの減圧下、温度35℃~90℃で蒸留し、初留分の一部をカットした後、高純度の精製モノマー(夫々90部)を得た。この蒸留の状況を実施例1~13として表-1に示した。

比較例1~3

比較のために、本発明 BF_3 錯塩を用いずに従来の酸性ガス(SO_2 ガス)気流下で前記同様減圧蒸留を行ったものを比較例1及び2として、更に酸性ガスに替え窒素ガス気流下で前記同様減圧蒸留を行ったものを比較例3として、夫々表-1

に示した。

以上の方法で得られた高純度 α -シアノアクリレートを用いて、銅／銅での硬化速度の測定及び70℃での加熱ゲル化日数による貯蔵安定性の試験を行った結果を表-1に示した。

表-1における補足説明

(1) 実施例3以外は全て窒素ガス気流下で蒸留を行なった。

(2) 安定剤については、実施例の全部及び比較例3では、蒸留によって得られた高純度のエチルシアノアクリレート 100部に対し、夫々表-1に示した安定剤を夫々表-1に示す量を添加したものである。

比較例1では蒸留後SO₂ガスを多量に含んだままの状態で(脱気前のまま)を最終製品とし、また比較例2では比較例1のエチルシアノアクリレートを脱気によってSO₂を0.003部になるよう調整して製造したものである。

表-1

No	αシアノアクリレート		B.P. 純度		蒸留時 使用量	蒸留時 の状態	安定剤と 量(部)	硬化速度 *1 銅／銅(秒)	加熱ゲル化 日数(70℃)
	名称	添加量	名称	添加量(部)					
実施例	1	エチルシアノアクリレート 100部	BP, エチルエーテル純度	0.0005	N. 8A	異常ナシ	SO ₂ / 0.003	40	30日以上安定
	2	"	"	0.005	"	"	"	45	30日以上安定
	3	"	"	0.05	無し	"	HBP, / 0.003	45	30日以上安定
	4	"	"	0.1	N. 8A	"	"	60	30日以上安定
	5	"	BP, エーテル純度	0.05	"	"	"	45	30日以上安定
	6	"	BP, 酢酸純度	0.0005	"	"	BP, エチルエーテル純度 / 0.003	40	30日でゲル化
	7	"	"	0.01	"	"	"	45	30日以上安定
	8	"	"	0.1	"	"	"	70	30日以上安定
	9	"	BP, フェノール	0.05	"	"	"	45	30日以上安定
	10	ブチルシアノアクリレート 100部	BP, エチルエーテル純度	0.005	"	"	"	45	30日以上安定
	11	ブタジエンシアノアクリレート 100部	"	"	"	"	"	60	30日以上安定
	12	ブチルシアノアクリレート 100部	"	"	"	"	"	60	30日以上安定
	13	(2-シチンブチル)シアノアクリレート 100部	"	"	"	"	"	60	30日以上安定
比較例	1	エチルシアノアクリレート	—	—	SO ₂ 8A	異常ナシ	SO ₂ / 0.1	300	30日以上安定
	2	"	—	—	"	"	SO ₂ / 0.003	60	30日以上安定
	3	"	—	—	N. 8A	初期ゲル化	SO ₂ / 0.003	60	20日でゲル化

注) *1 JIS K 8861-8 に準拠

*2 脱気前

*3 脱気後